

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/055957 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 201/00,
163/00

Rainer [DE/DE]; Kuhstr. 18, 40221 Düsseldorf
(DE). SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schu-
mann-Strasse 19/1, 69207 Sandhausen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14224

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2002 (13.12.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, BY, CA, CN,
HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG,
UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 859.0 22. Dezember 2001 (22.12.2001) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNFELD,

(54) Title: MULTI-PHASE STRUCTURAL ADHESIVES

(54) Bezeichnung: MEHRPHASIGE STRUKTURKLEBSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to thermo-curable structural adhesives having multi-phase polymer morphology characterized in that the binding agent matrix of the cured reaction adhesive contains: (a) a continuous phase consisting of an optionally cross-linked polymer P1 having a glass transition temperature of higher than 100 °C, preferably higher than 120 °C; (b) a heterodisperse phase consisting of individual continuous areas of a thermoplastic or elastomeric polymer P2 having a glass transition temperature of lower than -30 °C and an average particle size ranging from 0.5 to 50 µm that, itself, contains separated phases of another thermoplastic or elastomeric polymer P3 having a glass transition temperature of lower than -30 °C and a size ranging from 1 µm to 100 µm, which can aggregated, in part, to form large agglomerates, and (c) an additional heterodisperse phase, which is embedded in the continuous phase and consists of areas of a thermoplastic or elastomeric polymer P3 having a glass transition temperature of lower than 30 °C that have, at least in part, an average particle size ranging from 1 µm to 50 µm, whereby P3 is not identical to P2. These multi-phase structural adhesives are suited for use as a high-strength and shock-resistant structural adhesive in vehicle manufacturing, aircraft construction or railway vehicle manufacturing as well as for inner reinforcements of cavities in vehicle manufacturing and for producing reinforcing coatings for thin-walled metal sheets or plastic components.

(57) Zusammenfassung: Hitzehärtbare Strukturklebstoffe mit multiphasiger Polymorphologie dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittelmatrix des gehärteten Reaktionsklebstoffs (a) eine kontinuierliche Phase bestehend aus einem gegebenenfalls vernetztem Polymer P1 mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 100 °C, vorzugsweise oberhalb von 120 °C, (b) einer heterodisperse Phase bestehend aus einzelnen kontinuierlichen Bereichen eines thermoplastischen oder elastomeren Polymeren P2 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C und einer mittleren Teilchengröße zwischen 0,5 und 50 Nm, welche ihrerseits separierte Phasen eines weiteren thermoplastischen oder elastomeren Polymeren P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C und einer Größe zwischen 1 nm und 100nm enthält, die teilweise zu größeren Agglomeraten aggregiert vorliegen können, sowie (c) eine in der kontinuierlichen Phase eingebetteten weiteren heterodispersen Phase bestehend aus Bereichen eines thermoplastischen oder elastomeren Polymeren P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C, die zumindest teilweise eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 nm und 50 nm haben wobei P3 nicht identisch ist mit P2., aufweist, eignen sich als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau, oder Schienenfahrzeugbau sowie für Innenversteifungen von Hohlräumen im Fahrzeugbau sowie zur Herstellung von versteifenden Beschichtungen für dünnwandige Bleche oder Kunststoffbauteile.

WO 03/055957 A1

" Mehrphasige Strukturklebstoffe "

Die vorliegende Erfindung betrifft reaktive Strukturklebstoffe mit multiphasiger Polymermorphologie sowie deren Verwendung im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau.

Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Flugzeugbau, Schienenfahrzeugbau oder Kraftfahrzeugbau werden die Bauteile aus den verschiedenen metallischen Komponenten und/oder Verbundwerkstoffen in zunehmendem Maße mit Hilfe von Klebstoffen gefügt. Für strukturelle Verklebungen mit hohen Anforderungen an die Festigkeit werden in großem Umfang hitzehärtbare hochfeste Reaktivklebstoffe (Strukturklebstoffe) eingesetzt, insbesondere als heißhärtende, einkomponentige Klebstoffe, die häufig auch als reaktive Schmelzklebstoffe formuliert werden. Reaktive Schmelzklebstoffe sind dabei Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Temperaturen bis zu etwa 80 bis 90°C erweichen und sich wie ein thermoplastisches Material verhalten. Erst bei höheren Temperaturen ab etwa 100°C werden die in diesen Schmelzklebstoffen vorhandenen latenten Härter thermisch aktiviert, so daß eine irreversible Aushärtung zu einem Duroplasten erfolgt. Zum Fügen der Bauteile, z. B. in der Fahrzeugindustrie, wird der Klebstoff zunächst warm auf mindestens eine Substratoberfläche aufgebracht, die zu verbindenden Bauteile werden dann gefügt. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff dann und schafft durch dieses physikalische Erstarren eine ausreichende Handhabungsfestigkeit, d. h. eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bauteile werden in den verschiedenen Wasch-, Phosphatier- und Tauchlack-Bädern weiter behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen bei höheren Temperaturen gehärtet.

Konventionelle hochfeste Reaktivklebstoffe sind im ausgehärtetem Zustand hart und spröde. Die mit ihnen erhaltenen Klebungen weisen zwar in aller Regel eine sehr hohe Zugscherfestigkeit auf. Bei schälender, schlagender oder schlagschälender Beanspruchung, insbesondere bei tiefen Temperaturen, dominiert das spröde Verhalten der hochvernetzten Polymere, so daß es bei

2

dieser Beanspruchungsart der Klebefuge zum Bindungsverlust ohne wesentliche Energieabsorption kommt. Durch Herabsetzung der Glasübergangstemperatur und/oder der Vernetzungsdichte kann die Sprödigkeit des Materials verringert werden, was jedoch zwangsläufig zu einer Verringerung der Zugscherfestigkeit insbesondere bei hohen Temperaturen führt. Eine gängige Methode zur Schlagzähmodifizierung von hochfesten Reaktivklebstoffen ist die Erzeugung einer zweiphasigen Polymermorphologie mit einer mikroheterodispersen Phase eines thermoplastischen oder elastomeren Polymers mit niedriger Glasübergangstemperatur unter -20°C in einer kontinuierlichen Matrix eines Polymers mit einer hohen Glasübergangstemperatur über 100°C . Es liegen hierbei im allgemeinen diskrete sphärische Weichphasendomänen mit Durchmessern zwischen $0,1$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ homogen in der Matrix verteilt vor. Ein gängiges Verfahren zur Erzeugung solcher zweiphasigen Morphologien z.B. in Epoxidharzklebstoffen ist der Zusatz eines endgruppenmodifizierten, epoxidreaktiven Polybutadien-Co-Acrylnitril-Copolymers zum ungehärteten Epoxidharz. Dabei muß das thermoplastische Polymer im ungehärteten Epoxidharz löslich sein, im Verlauf der Härtingsreaktion jedoch mit dem Epoxidharz-Polymer unverträglich sein, so daß es während der Härtung zur Phasenseparation kommt. Mit Erreichen des Gelpunktes wird der Phasenseparationsprozeß gestoppt, so daß das thermoplastische bzw. elastomere Polymer in Form von mikroskopischen sphärischen Domänen in der Epoxidharzmatrix vorliegt. Ein anderes gängiges Verfahren zur Erzeugung derartiger Polymermorphologien ist die Verwendung von pulverförmigen Kern/Schalepolymeren, deren Primärpartikel im allgemeinen eine Größe zwischen $0,1$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ haben und deren Kernpolymer eine niedrige Glasübergangstemperatur unter -20°C aufweist. Man erhält so eine kontinuierliche Polymermatrix, in welcher mikroskopische, sphärische Weichphasendomänen vorliegen. Derartige Klebstoffzusammensetzungen enthalten im allgemeinen noch anorganische Füllstoffe und Rheologiehilfsmittel, die heterodispers in der Polymermatrix vorliegen, jedoch nicht wesentlich zur Schlagzähmodifizierung des Klebstoffes beitragen.

3

Die Energiedissipation in solchen zweiphasigen Polymeren erfolgt wesentlich durch plastische Verformung der harten Polymermatrix im Grenzflächenbereich zu den Mikroweichphasen durch lokale Spannungsspitzen und Kavitation um die Weichphasen. Die Schlagfestigkeit derartiger Polymere steigt im allgemeinen mit zunehmendem Volumenbruch der Weichphase. Der maximal erreichbare Anteil an Weichphase ist durch Phasenumkehr bzw. Verlust der mechanischen Festigkeit begrenzt. Der Einfluß der Weichphasendomänengröße auf die Schlagfestigkeit zweiphasiger Polymere ist nur gering und nicht einheitlich.

Obwohl z.B. Epoxidharz-Polymere derartiger Morphologien in bezug auf ihre Schlagfestigkeit bei vergleichbarer Zugscherfestigkeit bereits eine deutliche Verbesserung gegenüber den homogenen Epoxidharz-Polymeren darstellen, ist ihr Verhalten gegenüber schälenden bzw. schlagschälenden Beanspruchungen immer noch nicht ausreichend.

Eine modifizierte Polymermorphologie wurde von Buchholz und Mülhaupt beschrieben, siehe hierzu z.B. R. Mülhaupt, U. Buchholz in "Toughened Plastics II"; Adv. Chem. Ser. 252, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996, S. 75 - 94. Diese wurde durch Dicyandiamid-Härtung einer Mischung eines Epoxidharzes mit einem Liquid-Rubber-Blend aus einem Bisphenol-terminiertem Polyetherurethan und einem epoxidterminierten Poly(butadien-co-acrylnitril) erzeugt. Es entsteht so eine kontinuierliche Matrix eines Epoxidharzpolymers mit einer Glasübergangstemperatur von 80 bis 100°C, welche zweiphasigen Weichphasendomänen bestehend aus zwei verschiedenen thermoplastischen oder elastomeren Polymeren mit niedriger Glasübergangstemperatur und Durchmessern über 1 µm enthält. Diese Polymermorphologie weist keine weiteren im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sichtbaren diskreten Weichphasendomänen auf. Ein Teil eines thermoplastischen Polymers wird jedoch homogen in die Epoxidharzmatrix eingebaut, was zu einer Abnahme der Glasübergangstemperatur der Matrix führt. Dies führt zu einer Verringerung der Festigkeit bei hohen Temperaturen oberhalb 80°C.

Auch aus der EP-A-0 343 676 sind Schmelzklebstoffzusammensetzungen bekannt, die aus einem Gemisch von mehreren Epoxidharzen, einem phenolischen Harz sowie einem Polyurethan-Epoxidaddukt zusammengesetzt sind. Das darin enthaltene Polyurethan-Epoxidaddukt besteht aus einem Umsetzungsprodukt von mehreren Polyalkylenglycolhomo- und Copolymeren mit primären und sekundären OH-Gruppen, einem Diisocyanat und mindestens einem Epoxidharz. Es wird angegeben, daß diese Schmelzklebstoffzusammensetzung gegenüber verschiedenen, kommerziellen einkomponentigen Schmelzklebstoffzusammensetzungen in ihrer Scherfestigkeit, Schälfestigkeit und Schlagfestigkeit verbessert sind, über die Klebstoffeigenschaften der ausgehärteten Klebefuge bei tiefen Temperaturen werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 290 857 beschreibt eine Epoxidharzklebstoffzusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz sowie ein pulverförmiges Kern/Schalepolymer und einen wärmeaktivierbaren Härter für das Epoxidharz. Das pulverförmige Kern/Schalepolymer ist zusammengesetzt aus einem Kern enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und einer Schale enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer, das vernetzende Monomereinheiten enthält und dessen Glasübergangstemperatur größer oder gleich 70°C ist, wobei das Gewichtsverhältnis des Kerns zur Schale im Bereich zwischen 10:1 bis 1:4 liegt. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen ausgezeichnete Klebstoffeigenschaften wie Schlagfestigkeit, Zugscherfestigkeit und T-Schälfestigkeit haben und außerdem eine gute partielle Gelierbarkeit besitzen. Angaben über die Eigenschaften von Verklebungen mit diesen Klebstoffen bei tiefen Temperaturen werden nicht gemacht.

In analoger Weise beschreibt die US-A-5 686 509 eine adhäsionsverstärkende Zusammensetzung für Epoxidharze bestehend aus pulverförmigen Copolymerteilchen, die ionisch mit einem mono- oder divalenten Metallkation vernetzt sind. Dabei ist der Kernbereich des Kern/Schalepolymers aus einem Dienmonomer und gegebenenfalls vernetzenden Monomereinheiten zusammengesetzt, der eine Glasübergangstemperatur kleiner oder gleich -30°C hat. Das

5

Schalencopolymer hat eine Glasübergangstemperatur von mindestens 70°C und ist aus Acrylat- oder Methacrylatmonomereinheiten und radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäureeinheiten zusammengesetzt. Die Klebstoffzusammensetzung soll dabei auf 100 Teile Epoxidharz 15 bis 60 Gewichtsteile des adhäsionsverstärkenden Copolymerpulvers und 3 bis 30 Gewichtsteile eines hitzeaktivierbaren Härtungsagens haben. Diese Zusammensetzungen werden zur Anwendung als Strukturklebstoffe für Automobilteile empfohlen. Angaben über die Tieftemperatureigenschaften derartiger Verklebungen werden nicht gemacht.

Aus der EP-A-0 308 664 sind Epoxidharz-Zusammensetzungen bekannt, die ein Epoxid-Addukt eines ~~carboxylgruppenhaltigen~~ Copolymeren auf Basis von Butadien-Acrylnitril oder ähnlichen Butadiencopolymeren enthalten sowie ein Umsetzungsprodukt eines in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbaren elastomeren Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol sowie nachfolgender Umsetzung dieses Adduktes mit einem Epoxidharz. Weiterhin können diese Zusammensetzungen ein oder mehrere Epoxidharze enthalten. Fernerhin werden zur Härtung für diese Zusammensetzungen aminofunktionelle Härter, Polyaminoamide, Polyphenole, Polycarbonsäuren und ihre Anhydride oder katalytische Härtungsmittel und gegebenenfalls Beschleuniger vorgeschlagen. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sich als Klebstoffe eignen, die je nach konkreter Zusammensetzung hohe Festigkeit, hohe Glasübergangstemperatur, hohe Schälfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit oder hohe Reißfortpflanzungsbeständigkeit haben können.

In analoger Weise beschreibt die EP-A-0 353 190 Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem carboxylierten Butadien-Acrylnitrilcopolymeren sowie ein Umsetzungsprodukt eines hydroxyl-, mercapto- oder aminoterminierten Polyalkylenglycols mit einer Phenolcarbonsäure mit nachfolgender Umsetzung der phenolischen Gruppe mit einem Epoxidharz. Der EP-A-0 353 190 ist zu entnehmen, daß diese Zusammensetzungen sich zur Herstellung von Klebstoffen, Klebefilmen, Patches, Dichtungsmassen, Lacken oder Matrixharzen eignen.

Die EP-A-338985 beschreibt modifizierte Epoxidharze, die ein flüssiges Copolymeres auf der Basis von Butadien, einem polaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren und ggf. weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren enthalten und weiterhin ein Umsetzungsprodukt aus dihydroxyterminierten bzw. diaminotermi- nierten Polyalkylenglycolen und Diisocyanaten sowie einem Monophenol, einem Mercaptoalkohol oder einem aliphatischen Lactam. Gemäß der Lehre dieser Schrift lassen sich diese Zusammensetzungen zur Flexibilisierung von Epoxidharzen einsetzen. Zusätzlich zu den vorgenannten Bestandteilen sollen diese Zusammensetzungen noch Epoxidharze und einen Härter- bzw. Beschleuniger-enthalten. Derartige Gemische sollen sich als Klebstoffe, Klebefilme, Patches, Matrixharze, Lacke oder Dichtungsmassen verwenden.

Die EP-A-366157 beschreibt Epoxidharze enthaltend Polyester auf Polyalkylenglycolbasis und bei höheren Temperaturen wirksame Härter. Diese Zusammensetzungen enthalten mindestens eine Verbindung mit mindestens einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül sowie ein Umsetzungsprodukt eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diols mit einer aromatischen Hydroxycarbonsäure sowie einen bei höheren Temperaturen wirksamen Härter für die Epoxidgruppen-haltige Verbindung. Es wird ausgeführt, daß die gehärteten Epoxidharzmischungen eine sehr gute Tieftemperaturflexibilität und Korrosionsbeständigkeit aufweisen sollen. Über deren Eignung als Klebstoffe mit hoher Schäl- festigkeit bei tiefen Temperaturen, insbesondere bei schlagartiger Belastung, wird keine Aussage gemacht.

Die EP-A-272222 beschreibt Epoxidharze enthaltend Polyester auf Polyalkylenglycolbasis. Dabei leiten sich diese Polyester von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und/oder aromatischen Hydroxycarbonsäuren und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen ab, wobei mindesten 70 Gew.% der Carbonsäurederivate sich von Dimer- und/oder Trimerfettsäuren ableiten. Es wird angegeben, daß derartige Epoxidharz- Zusammensetzungen für die Bereitstellung von hitzehärtbaren Klebstoffen zur

Verklebung von Stahl- und Aluminium-Substraten geeignet sind. Die gehärteten Epoxidharzmischungen sollen eine gute Tieftemperaturflexibilität und Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Aus der EP-A-307666 sind wasserunlösliche Verbindungen bekannt, die im wesentlichen frei von Isocyanatgruppen sind und wenigstens zwei freie phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen und die erhältlich sind durch Umsetzung eines prepolymeren Polyisocyanats, welches ein Addukt eines Polyisocyanats an eine prepolymeren Polyhydroxyl- oder Polysulfhydryl-Verbindung ist, oder sich von einem prepolymeren Polyetheramin ableitet. Dieses prepolymeren Polyisocyanat wird mit mindestens einem Phenol mit zwei oder drei phenolischen Hydroxylgruppen oder einem Aminophenol mit ein oder zwei phenolischen Hydroxylgruppen umgesetzt. Diese Verbindungen werden dann mit Epoxidharzen und thermisch aktivierbaren Härtern versetzt um als Klebstoffe einsetzbar zu sein. Angaben über das Tieftemperaturverhalten, insbesondere bei schlagartiger Belastung sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Die EP-A-381625 beschreibt härtbare Zusammensetzungen enthaltend ein Epoxidharz, einen bei erhöhter Temperatur aktivierbaren Härter, ein flüssiges Copolymer auf der Basis von Butadien, Acrylnitril und ggf. weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren sowie ein segmentiertes Copolymeres bestehend im wesentlichen aus wiederkehrenden Weichsegmenten mit Polypropylenglycol- oder Polybutylenglycoleinheiten und ausgewählten Hartsegmenten mit einer Erweichungstemperatur von oberhalb 25°C. Gemäß der Lehre dieser Schrift werden die segmentierten Copolymeren aus Polyetherdiolen auf der Basis von Polypropylenglycol, Polytetramethylenglycol oder aminoterminierten Polyetherdiolen und gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen aufgebaut und können weiterhin kurzkettige Diole oder Diamine in ihrem Hartsegment enthalten. Gemäß der Lehre dieser Schrift eignen sich diese Zusammensetzungen als Klebemittel, insbesondere als Schmelzkleber sowie als Matrixharze oder als Oberflächenbeschichtungsmittel. Festigkeiten,

insbesondere Schälfestigkeiten bei schlagartiger Belastung und tiefer Temperatur werden nicht offenbart.

Gemäß der Lehre der EP-A-0 354 498 bzw. EP-A-0 591 307 lassen sich reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen aus einer Harzkomponente, mindestens einem thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weiteren üblichen Zusätzen herstellen, wobei die Harzkomponente durch die Umsetzung von einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit einem oder mehreren linearen oder verzweigten Polyoxypropylen(en)-mit-Amino-Endgruppen erhältlich sind. Dabei sollen die Epoxidharze in einer solchen Menge, bezogen auf das Amino-terminierte Polyoxypropylen, eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen bezogen auf die Aminogruppen gewährleistet ist. Diese Klebstoffzusammensetzungen weisen bereits einen hohen Schälwiderstand im Winkelschälversuch auf, der auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt.

Die DE-A-19845607 beschreibt Kondensationsprodukte aus Carbonsäuredianhydriden, Di- oder Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenamiden und Polyphenolen oder Aminophenolen und deren Eignung als Aufbaukomponente für Epoxidharz-Zusammensetzungen. Derartig aufgebaute Zusammensetzungen enthalten zusätzlich Kautschuk-modifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxide sowie übliche latente Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe. Sie eignen sich als schlagfeste, schlagschälteste und schälteste Klebstoffe im Fahrzeugbau. Obwohl diese Klebstoff-Zusammensetzungen insgesamt bereits ein sehr gutes Eigenschaftsspektrum auch bei tiefen Temperaturen haben, besteht weiterhin Bedarf an neuen und verbesserten Klebstoff-Zusammensetzungen für diese Anwendungsfelder.

Die PCT/EP01/03699 beschreibt Kondensationsprodukte aus cyclischen Carbonsäureanhydriden von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäureanhydriden oder Tetracarbonsäureanhydriden und difunktionellen Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenaminen, die sich als Aufbaukomponenten für Epoxid-

Harzusammensetzungen eignen. Die Kondensationsprodukte auf Basis von Tricarbonsäureanhydriden oder Tetracarbonsäureanhydriden sollen sich durch im Mittel mehr als eine Imidgruppe und Carboxylgruppe pro Molekül auszeichnen. Ggf. können danach noch Kondensationsprodukte aus tri- oder mehrfunktionellen Polyolen und/oder tri- oder mehrfunktionellen aminoterminalisierten Polymeren und cyclischen Carbonsäureanhydriden in den Zusammensetzungen enthalten sein, wobei die letztgenannten Reaktionsprodukte im Mittel mehr als eine Carboxylgruppe pro Molekül enthalten sollen. Zusätzlich sollen diese Zusammensetzungen übliche kautschukmodifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxidharze und übliche Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe und Rheologiehilfsmittel enthalten. Nach den Angaben dieser Schrift eignen sich derartige Zusammensetzungen insbesondere als schlagfeste, schlagschälteste und schälteste Klebstoffe im Fahrzeugbau und in der Elektronik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen sollen diese Klebstoffe sehr gute Schlag- Schäl-Eigenschaften aufweisen.

Strukturklebstoffe mit multiphasiger Polymorphologie werden im vorgenannten Stand der Technik nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Morphologie gehärteter reaktiver Klebstoffe dahingehend weiter zu verbessern, daß sie eine ausreichende Flexibilität und Schälfestigkeit nicht nur bei Raumtemperatur sondern insbesondere auch bei tiefen Temperaturen unter 0°C aufweisen. Insbesondere soll die Schälfestigkeit bei tiefen Temperaturen und schlagartiger Belastung einen möglichst hohen Wert aufweisen, damit strukturell geklebte Bauteile auch im Falle eines Unfalls (Crash-Verhalten) den modernen Sicherheitsanforderungen im Fahrzeugbau entsprechen. Dabei soll die Polymorphologie diese Verbesserungen ohne Beeinträchtigung der Schälfestigkeit und insbesondere der Zugscherfestigkeit bei hohen Temperaturen bis 120°C gewährleisten.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung eines hitzehärtbaren

Strukturklebstoffes mit multiphasiger Polymorphologie, wobei die Bindemittelmatrix des gehärteten Reaktionsklebstoffs eine kontinuierliche Phase bestehend aus einem, ggf. vernetzten, Polymer (P1) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 100° C, vorzugsweise 120° C, aufweist, in der eine heterodisperse Phase bestehend aus einzelnen kontinuierlichen Bereichen eines thermoplastischen oder elastomeren Polymeres P2 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C und einer mittleren Teilchengröße zwischen 0,5 und 50 µm dispergiert ist.

Innerhalb dieser Phase, gebildet durch P2, ist ein weiteres thermoplastisches oder elastomeres Polymer P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C mit mittleren Teilchengrößen zwischen 1 nm und 100 nm eindispersiert, die teilweise zu größeren Agglomeraten aggregiert vorliegen können. Weiterhin ist in der kontinuierlichen Phase P1 eine weitere heterodisperse Phase aus Bereichen des thermoplastischen oder elastomeren Polymers P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C dispergiert, die zumindest teilweise eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 nm und 50 nm haben, wobei P3 nicht identisch ist mit P2.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die kontinuierliche Phase des Polymers P1 durch ein Epoxidharz gebildet, daß durchschnittlich mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül ausweist. Das thermoplastische oder elastomere Polymer P2 ist dabei vorzugsweise ein Reaktionsprodukt herstellbar aus einem difunktionellen aminoterminierten Polymer und einem tri- oder Tetracarbonsäureanhydrid, wobei dieses Reaktionsprodukt im Mittel mehr als eine Imidgruppe und Carboxylgruppe pro Molekül aufweist. Vorzugsweise wird dieses Reaktionsprodukt anschließend mit einem Überschuß eines flüssigen Epoxidharzes umgesetzt. Weiterhin kann das Polymer P2 gebildet werden, durch ein Reaktionsprodukt, herstellbar aus einem tri- oder multifunktionellen Polyol oder einem tri- oder multifunktionellen aminoterminierten Polymer und einem cyclischen Carbonsäureanhydrid, wobei das Reaktionsprodukt im Mittel mehr als eine Carboxylgruppe pro Molekül enthält. Auch dieses Reaktionsprodukt wird vorzugsweise mit einem großen Überschuß eines flüssigen Epoxidharzes umgesetzt. Weiterhin kann das

Polymer P2 gebildet werden, durch eine Mischung der beiden vorgenannten Reaktionsprodukte.

Das thermoplastische oder elastomere Polymere P3 ist ein Copolymeres auf Butadienbasis, es handelt sich um ein Umsetzungsprodukt eines carboxylgruppenhaltigen Copolymeren auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureester, Butadien-Acrylnitril-Styrolcopolymer, Butadien-(Meth)acrylat-Styrol/Copolymeren oder einem Dendrimeren mit einem flüssigen Epoxidharz.

Als Epoxidharze für die kontinuierliche Phase des Polymers P1, sowie für die Epoxid-Adduktbildung bzw. zur Abmischung oder Umsetzung mit den thermoplastischen Polymeren P2 und P3, eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxigruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 4000 variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butylenglycol, Triethylenglycol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder

12

aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin (DGEBA oder DGEBF) ableiten. Dabei werden in der Regel Mischungen aus flüssigen und festen Epoxidharzen eingesetzt, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere für die Adduktbildung mit den Komponenten P2 und P3 werden bei Raumtemperatur flüssige Epoxidharze eingesetzt, die in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 220 haben, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtsbereich von 182 bis 192.

Die für das Kondensationsprodukt P2 verwendeten difunktionellen aminotermi- nierten Polymeren können bevorzugt aminotermi- nierte Polyalkylenglycole, insbesondere die difunktionellen aminotermi- nierten Polypropylenglycole, Polyethylenglycole oder Copolymere von Propylenglycol und Ethylenglycol sein. Diese sind auch unter dem Namen "Jeffamine" (Handelsname der Firma Huntsman) bekannt. Weiterhin sind geeignet die difunktionellen aminotermi- nierten Polyoxytetramethylenglycole, auch Poly-THF genannt. Außerdem sind difunktionelle aminotermi- nierte Polybutadienverbindungen als Aufbau- komponenten geeignet sowie Aminobenzoesäureester von Polypropylenglycolen, Polyethylenglycolen oder Poly-THF (bekannt unter dem Handelsnamen "Versalink oligomeric Diamines" der Firma Air Products). Die aminotermi- nierten Polyalkylenglycole oder Polybutadiene haben Molekulargewichte zwischen 400 und 6000.

Werden die vorgenannten difunktionellen aminotermi- nierten Polymeren mit aliphatischen Tricarbonsäureanhydriden wie z.B. Citronensäureanhydrid, 1,2,3-

Propantricarbonsäureanhydrid oder Aconitsäureanhydrid umgesetzt, so entstehen Imidstrukturen mit freien Carboxylgruppen am imidischen Ring.

Bei Umsetzung der aromatischen Tricarbonsäureanhydride bzw. Tetracarbonsäureanhydride entstehen Imidstrukturen mit freien Carboxylgruppen am aromatischen Ring.

Beispiele für einzusetzende aromatische Tri- oder Tetracarbonsäureanhydride sind 1,2,3- oder 1,2,4-Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethan-tetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropan-tetracarbonsäure-, Benzophenon-tetracarbonsäure-dianhydrid, Diphenylsulfontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen.

Für das Reaktionsprodukt P2 könne auch tri- oder mehrfunktionelle aminoterminierte Polymere verwendet werden, vorzugsweise werden Tri- oder Tetracarbonsäureanhydride als zweite Komponente eingesetzt, so daß cyclische Imidstrukturen entstehen. Bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden aus Dicarbonsäuren soll die Kondensationsreaktion so gelenkt werden, daß offenkettige Amidstrukturen mit freier Carboxylgruppe entstehen.

Konkrete Beispiele für Carbonsäureanhydride sind Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Citronensäure-, 1,2,3-Propantricarbonsäure-, Aconitsäure-, Phthalsäure-, 1,2,3- oder 1,2,4-Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethan-tetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropan-tetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid, Diphenylsulfontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen.

Beispiele für die Copolymeren der Aufbaukomponente P3 sind 1,3-Dienpolymere mit Carboxylgruppen und weiteren polaren, ethylenisch ungesättigten

Comonomeren. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid, Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte Copolymere A) sind Carboxyl-terminierte Butadienacrylnitrilcopolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Handelsnamen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben --Molekulargewichte-- zwischen--2000--und--5000--und--Acrylnitrilgehalte zwischen 10 % und 30 %. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 oder 1300 X 15.

Weiterhin können als Aufbaukomponente P3 auch die aus der US-A-5 290 857 bzw. aus der US-A-5 686 509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollen die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich -30°C haben, diese Monomeren können ausgewählt werden aus der Gruppe der vorgenannten Dienmonomeren oder geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren, ggf. kann das Kernpolymer in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist dabei aus Copolymeren aufgebaut, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens 60°C hat. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat oder Methacrylat-Monomereinheiten (Methyl- bzw. Ethylester) sowie polaren Monomeren wie (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden.

Eine weitere Möglichkeit für die Aufbaukomponente P3 ist die Verwendung von Dendrimeren, diese werden auch als dendritische Polymere, Kaskadenpolymere oder "starburst"-Polymere bezeichnet. Sie werden bekanntlich schrittweise durch Verknüpfung von jeweils zwei oder mehreren Monomeren mit jedem bereits gebundenen Monomeren aufgebaut, so daß mit jedem Schritt die Zahl der Monomer-Endgruppen exponentiell anwächst und am Ende eine kugelförmige

Baumstruktur entsteht. Derartige Dendrimere können z.B. durch Michael-Addition von Acrylsäuremethylester an Ammoniak oder Amine hergestellt werden.

Besonders bevorzugt für die Aufbaukomponente B) sind jedoch die Addukte aus Epoxidharzen und den vorgenannten flüssigen CTBN-Kautschuken.

Als thermisch aktivierbare oder latenter Härter für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten P1, P2 und P3 können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härtungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Heptamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate sein. alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethyl-ethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponenten, hitzehärtenden Schmelzklebstoffe ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem, so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich zu oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Aryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzoldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse,

16

vorzugsweise feste, Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C₁ bis C₁₂-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe weiterhin an sich bekannte Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlenen oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Schwerspat sowie insbesondere silicatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Chlorit.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten.

Wie bereits eingangs erwähnt, steigen die Anforderungen an moderne Strukturklebstoffe im Fahrzeugbau ständig weiter an, da immer mehr Bauelemente auch tragender Natur durch Klebverfahren gefügt werden. Wie bereits in dem Aufsatz von G. Kötting und S. Singh, "Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau", Adhesion 1988, Heft 9, Seite 19 bis 26 ausgeführt, müssen die Klebstoffe zum einen praxisrelevante Aspekte der Fertigung erfüllen, hierzu gehören automatisierbare Verarbeitung in kurzen Taktzeiten, Haftung auf geölten Blechen, Haftung auf verschiedenen Blechsorten sowie Kompatibilität mit den Prozessbedingungen der Lackierstraße (Beständigkeit gegen Wasch- und Phosphatierbäder, härtbar während des Einbrennens der KTL-Grundierung, Beständigkeit gegenüber den nachfolgenden Lackier- und Trocknungsoperationen). Darüber hinaus müssen moderne Strukturklebstoffe auch im ausgehärteten Zustand steigende Festigkeits- und Verformungseigenschaften erfüllen. Hierzu gehören die hohe Korrosionsbeständigkeit oder Biegesteifigkeit der strukturellen Bauteile sowie die Verformbarkeit bei mechanischer Belastung der Verklebung. Eine möglichst hohe Verformbarkeit der Bauteile gewährleistet einen erheblichen Sicherheitsvorteil bei

stoßartiger Belastung (Crash-Verhalten) bei einem Unfall. Dieses Verhalten läßt sich am besten durch die Ermittlung der Schlagarbeit für ausgehärtete Verklebungen ermitteln, hierbei sind sowohl bei hohen Temperaturen bis $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ als auch insbesondere bei tiefen Temperaturen bis zu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausreichend hohe Werte für die Schlagarbeit bzw. Schlagschälarbeit wünschenswert bzw. erforderlich. Dabei soll zusätzlich eine möglichst hohe Zugscherfestigkeit erzielt werden. Beide Festigkeiten müssen auf einer Vielzahl von Substraten, hauptsächlich geölten Blechen, wie z. B. Karosseriestahlblech, nach den verschiedensten Methoden verzinktes Stahlblech, Blechen aus diversen Aluminiumlegierungen oder auch Magnesiumlegierungen sowie mit organischen Beschichtungen vom Typ "Bonazinc" oder "Granocoat" im Coil-Coating-Verfahren beschichteten Stahlbleche erzielt werden. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt werden wird, erfüllen die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen diese Anforderungen überraschender Weise in einem sehr hohen Ausmaß.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben.

Ausführungsbeispiel

Herstellung von Polymer P2

3,1 Mol Maleinsäureanhydrid wurde unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 1 Mol Jeffamine XTJ-509 (dreiwertiges aminoterminiertes Polypropylenoxid) bei 120°C für 120 min zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wird mit der 2,3-fachen Masse eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes und 0,25-Gew.-% Triphenylphosphin für 90 min bei 100°C umgesetzt.

Herstellung von Polymer P3

Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wurden bei 140°C Hycar CTBN 1300 X13 (Carboxy-terminiertes Poly(butadien-co-acrylnitril)) mit einem etwa 10-fachen molaren Überschuß eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes 3 Stunden lang

umgesetzt bis zur Konstanz der Reaktion. Das Produkt mit 40% Butylkautschuk weist ein Epoxyäquivalentgewicht von 900 und eine Viskosität von 200 Pa.s bei 80°C auf.

Herstellung des Klebstoffs

In einem Knetzer wurden 165g P2, 55g P3, 2g DGEBA, 17,5g Dicyandiamid, 0,25g Fenuron und gegebenenfalls 10g Cabosil TS 720 bei 70°C bis zur Homogenität gemischt und anschließend warm in Lagerbehälter abgefüllt.

Der Klebstoff weist nach der Härtung (30 min bei 180°C) die erfindungsgemäße Morphologie auf, wie aus den Transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen ersichtlich ist.

In der Tabelle sind die klebetechnischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Beispiels und die klebetechnischen Eigenschaften eines Klebstoffs gemäß Stand der Technik gegenübergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichversuchs handelt es sich um Terokal 5051 der Firma Henkel Teroson. Dieser Klebstoff weist eine zweiphasige Morphologie mit einer mikroheterodispersen Phase eines elastomeren Polymers mit niedriger Glasübergangstemperatur unter -40°C in einer kontinuierlichen hochvernetzten Epoxidharzmatrix mit einer hohen Glasübergangstemperatur über 120°C auf. Es liegen hierbei diskrete sphärische Weichphasendomänen mit Durchmessern zwischen 0,5 und 2 µm homogen in der Matrix verteilt vor.

Beispiel	10	Vergl.
Impact -40°C [J]	14,3	0,5
Impact -20°C [J]	15,8	0,4
Impact 0°C [J]	17,7	0,9
Impact 23°C [J]	22,8	2,1
ZSF 23°C [MPa]	37	21,8
ZSF 90°C [MPa]	24	10,9

Das erfindungsgemäße Beispiel zeigen sehr hohe Schlagschälfestigkeit (Impact) nach ISO 11343 auch bei hohen Schlaggeschwindigkeiten. Insbesondere wird dies durch hohe Schlagschälarbeitwerte bei den tiefen Temperaturen von -20 °C und - 40 °C deutlich. Gleichzeitig weisen diese Zusammensetzungen auch bei hohen Temperaturen von 90 °C eine hohe Zugscherfestigkeit (ZSF) nach DIN 53283 auf und sind in beiden Werten den Zusammensetzungen gemäß bisherigem Stand der Technik weit überlegen.

20
Patentansprüche

- 1.) Hitzehärtbarer Strukturklebstoff mit multiphasiger Polymermorphologie dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelmatrix des gehärteten Reaktionsklebstoffs
- a) eine kontinuierliche Phase bestehend aus einem gegebenenfalls vernetztem Polymer P1 mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 100 °C, vorzugsweise oberhalb von 120 °C,
 - b) einer heterodisperse Phase bestehend aus einzelnen kontinuierlichen Bereichen eines thermoplastischen oder elastomeren Polymeren P2 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C und einer mittleren Teilchengröße zwischen 0,5 und 50 µm, welche ihrerseits separierte Phasen eines weiteren thermoplastischen oder elastomeren Polymeren P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C und einer Größe zwischen 1 nm und 100nm enthält, die teilweise zu größeren Agglomeraten aggregiert vorliegen können, sowie
 - c) eine in der kontinuierlichen Phase eingebetteten weiteren heterodispersen Phase bestehend aus Bereichen eines thermoplastischen oder elastomeren Polymeren P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30 °C, die zumindest teilweise eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 nm und 50 nm haben wobei P3 nicht identisch ist mit P2,
- aufweist.
- 2.) Hitzehärtbarer Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kontinuierliche Phase des Polymers P1 durch ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül gebildet wird.
- 3.) Hitzehärtbarer Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer P2
- a) ein Reaktionsprodukt herstellbar aus einem difunktionellen aminoterminierten Polymer und einem Tri- oder Tetracarbonsäureanhydrid, gekennzeichnet durch im Mittel mehr als eine Imidgruppe und Carboxylgruppe pro Molekül, oder

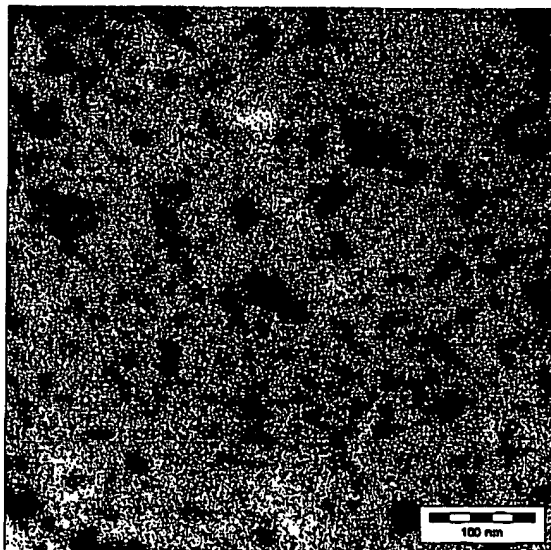
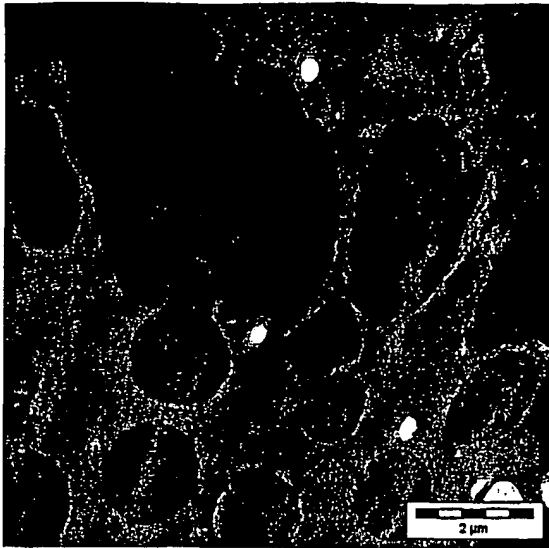
21

- b) ein Reaktionsprodukt herstellbar aus einem tri- oder multifunktionellen Polyol oder einem tri- oder multifunktionellen aminoterminierten Polymer und einem cyclischen Carbonsäurehydrid, wobei das Reaktionsprodukt im Mittel mehr als eine Carboxylgruppe pro Molekül enthält, oder
 - c) eine Mischung der Reaktionsprodukte gemäß (a) und (b) ist, das anschließend mit einem Überschuß eines Epoxidharzes umgesetzt wird.
- 4.) Hitzehärtbarer Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer P3 ein Copolymeres auf Butadienbasis ist.
- 5.) Hitzehärtbarer Klebstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer ein carboxylgruppenhaltiges Copolymer auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureester, ein Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeres, ein Butadien-(Meth)acrylat-Styrol-Copolymeres oder ein Dendrimeres ist.
6. Verwendung der Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau.
7. Verwendung gemäß Anspruch 6 als Strukturschaum zur Bildung von Innenversteifungen von Hohlräumen im Fahrzeugbau sowie zur Herstellung von versteifenden Beschichtungen für dünnwandige Bleche oder Kunststoffbauteile
8. Verwendung der gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Vergussmassen in der Elektro- bzw. Elektronikindustrie sowie als Die-Attach-Klebstoff bei der Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie.
9. Verfahren zum Verkleben von metallischen und/oder Verbundwerkstoffen, gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte

22

- (a) Aufbringen der Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5 auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und/oder Oberflächenbehandlung,
- (b) Fügen der Bauteile,
- (c) Gegebenenfalls Vorgelieren der Klebstoffzusammensetzung,
- (d) Aushärten der Verklebung durch Erwärmen der Bauteile auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.

TEM-Aufnahmen des Ausführungsbeispiels (ohne Cabosil TS 720) in verschiedenen Vergrößerungen.
Es wurden Gießkörper von 14x7x4 mm³ 30 min bei 180°C gehärtet, mit OsO₄ kontrastiert und
Ultramikrotomschnitte angefertigt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J201/00 C09J163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 08, 30 August 1996 (1996-08-30) & JP 08 109362 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 30 April 1996 (1996-04-30) abstract	1
A	DE 100 17 783 A (HENKEL KGAA) 11 October 2001 (2001-10-11) page 7, line 49 - line 64; claims page 4, line 30 - line 34; examples -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2003

Date of mailing of the international search report

08/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14224

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 199542 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1995-325589 XP002238411 & JP 07 224144 A (NIPPON ZEON KK), 22 August 1995 (1995-08-22) abstract ----- </p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08109362	A	30-04-1996	NONE	
DE 10017783	A	11-10-2001	DE 10017783 A1	11-10-2001
			AU 1358502 A	17-12-2001
			WO 0194492 A1	13-12-2001
			EP 1272587 A1	08-01-2003
JP 7224144	A	22-08-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14224

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J201/00 C09J163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 08, 30. August 1996 (1996-08-30) & JP 08 109362 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 30. April 1996 (1996-04-30) Zusammenfassung	1
A	DE 100 17 783 A (HENKEL KGAA) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Seite 7, Zeile 49 - Zeile 64; Ansprüche Seite 4, Zeile 30 - Zeile 34; Beispiele -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14224

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199542 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1995-325589 XP002238411 & JP 07 224144 A (NIPPON ZEON KK), 22. August 1995 (1995-08-22) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT7EP 02/14224

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 08109362	A	30-04-1996	KEINE		
DE 10017783	A	11-10-2001	DE	10017783 A1	11-10-2001
			AU	1358502 A	17-12-2001
			WO	0194492 A1	13-12-2001
			EP	1272587 A1	08-01-2003
JP 7224144	A	22-08-1995	KEINE		

Patent application

H 5120

"Multiphase structural adhesives"

The present invention concerns reactive structural adhesives with multiphase polymer morphology and their use in automobile construction, aircraft construction or rail vehicle construction.

5

In machine, vehicle or equipment construction, particularly in aircraft construction, rail vehicle construction or automobile construction, component parts made from various metal components and/or composite materials are
10 increasingly assembled with the aid of adhesives. For structural bonds with high strength requirements hot-curing high-strength reactive adhesives (structural adhesives) are widely used, particularly in the form of hot-curing one-component adhesives, which are commonly also formulated
15 as reactive hot melt adhesives. Reactive hot melt adhesives are adhesives that are solid at room temperature and soften at temperatures of up to around 80 to 90°C and behave in the same way as a thermoplastic material. Only at higher temperatures from around 100°C are the latent hardeners
20 present in these hot melt adhesives thermally activated, leading to irreversible curing to form a thermoset material. In order to join components, e.g. in the automotive industry, the adhesive is first applied warm to at least one substrate surface, the components to be bonded
25 are then joined together. The adhesive then sets as it cools and through this physical setting it develops an adequate handling strength, i.e. a temporary bond. The components joined together in this way then undergo further treatment in the various washing, phosphating and dip
30 coating baths. Only then is the adhesive cured in an oven at elevated temperatures.

Conventional high-strength reactive adhesives are hard and brittle in the cured state. The bonded joints obtained with them generally display very high shear strength. However, under peel, impact or impact peel stress, especially at low
5 temperatures, the brittle behavior of the highly crosslinked polymers dominates, such that exposure of the bonded joint to this type of stress leads to loss of bonding without substantial energy absorption. The brittleness of the material can be reduced by lowering the
10 glass transition temperature and/or the crosslinking density, although this necessarily leads to a reduction in shear strength, particularly at high temperatures. One conventional method for impact modification of high-strength reactive adhesives is the production of a two-
15 phase polymer morphology with a micro-heterodisperse phase comprising a thermoplastic or elastomeric polymer having a low glass transition temperature of below -20°C in a continuous matrix of a polymer having a high glass transition temperature of above 100°C . Discrete spherical
20 soft phase domains having diameters of between 0.1 and 10 μm are generally present in the matrix in a homogeneous distribution. One conventional method for producing such two-phase morphologies e.g. in epoxy resin adhesives is the addition of a terminal group-modified,
25 epoxy-reactive polybutadiene-co-acrylonitrile copolymer to the uncured epoxy resin. The thermoplastic polymer must be soluble in the uncured epoxy resin but be incompatible with the epoxy resin polymer during the course of the curing reaction, such that phase separation occurs during curing.
30 The phase separation process is stopped when the gel point is reached, such that the thermoplastic or elastomeric polymer is present in the epoxy resin matrix in the form of microscopic spherical domains. Another conventional method for producing such polymer morphologies is the use of
35 powdered core/shell polymers, the primary particles of which are generally between 0.1 and 10 μm in size and whose

core polymer displays a low glass transition temperature of below -20°C . A continuous polymer matrix containing microscopic, spherical soft phase domains is obtained in this way. Such adhesive compositions generally also contain
5 inorganic fillers and rheology aids, which are present in the polymer matrix in heterodisperse form but do not make a substantial contribution to the impact modification of the adhesive.

10 Energy dissipation in such two-phase polymers substantially occurs through plastic deformation of the hard polymer matrix at the interface with the micro-soft phases due to local stress peaks and cavitation around the soft phases. The impact strength of such polymers generally rises as the
15 volume fraction of the soft phase increases. The maximum proportion of soft phase that can be achieved is restricted by phase inversion or loss of mechanical strength. The influence of the soft phase domain size on the impact strength of two-phase polymers is only slight and is not
20 consistent.

Although epoxy resin polymers for example with such morphologies already display a marked improvement over the homogeneous epoxy resin polymers in terms of their impact
25 strength with comparable shear strength, their performance when exposed to peel or impact peel stresses is still inadequate.

A modified polymer morphology was described by Buchholz and
30 Mülhaupt, see e.g. R. Mülhaupt, U. Buchholz in "Toughened Plastics II"; Adv. Chem. Ser. 252, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996, p. 75 to 94. This was produced by dicyandiamide curing of a mixture of an epoxy resin with a liquid rubber blend comprising a bisphenol-
35 terminated polyurethane and an epoxy-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile). A continuous matrix of an

epoxy resin polymer with a glass transition temperature of 80 to 100°C is obtained in this way, containing two-phase soft phase domains consisting of two different thermoplastic or elastomeric polymers having low glass transition temperatures and diameters of over 1 μm . This polymer morphology displays no other discrete soft phase domains that are visible under a transmission electron microscope (TEM). However, part of a thermoplastic polymer is incorporated homogeneously into the epoxy resin matrix, 10 which leads to a fall in the glass transition temperature of the matrix. This leads to a reduction in strength at high temperatures of over 80°C.

Hot melt adhesive compositions, which are composed of a 15 blend of several epoxy resins, a phenolic resin and a polyurethane-epoxy adduct, are also known from EP-A-0 343 676. The polyurethane-epoxy adduct component consists of a reaction product of several polyalkylene glycol homopolymers and copolymers with primary and secondary OH 20 groups, a diisocyanate and at least one epoxy resin. It is stated that this hot melt adhesive composition displays improved shear strength, peel strength and impact strength in comparison to various commercial one-component hot melt adhesive compositions, but no mention is made of the 25 adhesive properties of the cured bonded joint at low temperatures.

US-A-5 290 857 describes an epoxy resin adhesive composition containing an epoxy resin and a powdered 30 core/shell polymer and a heat-activatable hardener for the epoxy resin. The powdered core/shell polymer consists of a core containing an acrylate or methacrylate polymer having a glass transition temperature of -30°C or lower and a shell containing an acrylate or methacrylate polymer that 35 contains crosslinking monomer units and whose glass transition temperature is greater than or equal to 70°C,

wherein the weight ratio of the core to the shell is in the range between 10:1 and 1:4. It is stated that these compositions have excellent adhesive properties such as impact strength, shear strength and T-peel strength and
5 also possess a good partial gelling capacity. No mention is made of the properties of bonded joints with these adhesives at low temperatures.

Similarly US-A-5 686 509 describes an adhesion-reinforcing
10 composition for epoxy resins consisting of powdered copolymer particles, which are ionically crosslinked with a monovalent or divalent metal cation. The core area of the core/shell polymer is composed of a diene monomer and optionally crosslinking monomer units and has a glass
15 transition temperature of less than or equal to -30°C . The shell copolymer has a glass transition temperature of at least 70°C and is composed of acrylate or methacrylate monomer units and radically polymerizable unsaturated carboxylic acid units. The adhesive composition should
20 contain 15 to 60 parts by weight of the adhesion-reinforcing copolymer powder and 3 to 30 parts by weight of a heat-activable curing agent for every 100 parts of epoxy resin. These compositions are recommended for use as structural adhesives for automotive parts. No mention is
25 made of the low-temperature properties of such bonded joints.

Epoxy resin compositions are known from EP-A-0 308 664 that contain an epoxy adduct of a carboxyl group-containing
30 copolymer based on butadiene acrylonitrile or similar butadiene copolymers together with a reaction product of an elastomeric prepolymer, which has terminal isocyanate groups and is soluble or dispersible in epoxy resins, with a polyphenol or aminophenol, with subsequent reaction of
35 this adduct with an epoxy resin. These compositions can also contain one or more epoxy resins. Amino-functional

hardeners, polyaminoamides, polyphenols, polycarboxylic acids and anhydrides thereof or catalytic hardeners and optionally accelerators are further proposed for curing of these compositions. It is stated that these compositions
5 are suitable as adhesives, which depending on the specific composition can display high strength, high glass transition temperature, high peel strength, high impact strength or high crack propagation resistance.

10 Similarly EP-A-0 353 190 describes epoxy resin compositions containing an adduct comprising an epoxy resin and a carboxylated butadiene-acrylonitrile copolymer together with a reaction product of a hydroxyl-, mercapto- or amino-terminated polyalkylene glycol with a phenolic benzoic
15 acid, with subsequent reaction of the phenolic group with an epoxy resin. It can be inferred from EP-A-0 353 190 that these compositions are suitable for producing adhesives, film adhesives, patches, sealants, paints or matrix resins.

20 EP-A-338985 describes modified epoxy resins containing a liquid copolymer based on butadiene, a polar, ethylenically unsaturated comonomer and optionally other ethylenically unsaturated comonomers and also a reaction product consisting of dihydroxy-terminated or diamino-terminated
25 polyalkylene glycols and diisocyanates along with a monophenol, a mercapto alcohol or an aliphatic lactam. According to the teaching of this document these compositions can be used for the flexibilization of epoxy resins. In addition to the aforementioned constituents,
30 these compositions should also contain epoxy resins and a hardener or accelerator. Such mixtures are to be used as adhesives, film adhesives, patches, matrix resins, paints or sealants.

35 EP-A-366157 describes epoxy resins containing polyesters based on polyalkylene glycol and hardeners that are effective at elevated temperatures. These compositions

contain at least one compound having at least one 1,2-epoxy group in the molecule together with a reaction product of an aliphatic or cycloaliphatic diol with an aromatic hydroxycarboxylic acid and a hardener for the epoxy group-
5 containing compound that is effective at elevated temperatures. It is stated that the cured epoxy resin mixtures should display a very good low-temperature flexibility and corrosion resistance. No mention is made of their suitability as adhesives with high peel strength at
10 low temperatures, particularly under impact stress.

EP-A-272222 describes epoxy resins containing polyesters based on polyalkylene glycol. These polyesters are derived from aliphatic, cycloaliphatic or aromatic carboxylic acids
15 and/or aromatic hydroxycarboxylic acids and aliphatic or cycloaliphatic diols, wherein at least 70 wt.% of the carboxylic acid derivatives derive from dimeric and/or trimeric fatty acids. It is stated that such epoxy resin compositions are suitable for the preparation of hot-curing
20 adhesives for the bonding of steel and aluminum substrates. The cured epoxy resin mixtures are said to display a good low-temperature flexibility and corrosion resistance.

Water-insoluble compounds are known from EP-A-307666 which
25 are substantially free from isocyanate groups and display at least two free phenolic hydroxyl groups per molecule and which are obtainable by reacting a prepolymeric polyisocyanate that is an adduct of a polyisocyanate to a prepolymeric polyhydroxyl or polysulfhydryl compound or is
30 derived from a prepolymeric polyether amine. This prepolymeric polyisocyanate is reacted with at least one phenol having two or three phenolic hydroxyl groups or with an aminophenol having one or two phenolic hydroxyl groups. Epoxy resins and heat-activable hardeners are then added to
35 these compounds in order for them to be able to be used as adhesives. Details of their low-temperature performance, especially under impact stress, cannot be inferred from

this document.

EP-A-381625 describes curable compositions containing an epoxy resin, a hardener that can be activated at elevated
5 temperature, a liquid copolymer based on butadiene, acrylonitrile and optionally other ethylenically unsaturated comonomers and a segmented copolymer consisting substantially of repeating soft segments with polypropylene glycol or polybutylene glycol units and selected hard
10 segments with a softening point of over 25°C. According to the teaching of this document the segmented copolymers are synthesized from polyether diols based on polypropylene glycol, polytetramethylene glycol or amino-terminated polyether diols and saturated aliphatic dicarboxylic acids
15 with 4 to 12 carbon atoms or aromatic dicarboxylic acids with 8 to 12 carbon atoms and can also contain short-chain diols or diamines in their hard segment. According to the teaching of this document these compositions are suitable as adhesives, particularly as hot melt adhesives and as
20 matrix resins or as surface coating agents. Strengths, particularly peel strengths under impact stress and at low temperature, are not disclosed.

According to the teaching of EP-A-0 354 498 or EP-A-0 591
25 307 reactive hot melt adhesive compositions can be produced from a resin component, at least one heat-activable latent hardener for the resin component and optionally accelerators, fillers, thixotropic agents and other conventional additives, wherein the resin component is
30 obtainable by reacting an epoxy resin that is solid at room temperature and an epoxy resin that is liquid at room temperature with one or more linear or branched polyoxypropylene(s) having amino terminal groups. The epoxy resins should be used in a quantity relative to the amino-
35 terminated polyoxypropylene such that an excess of epoxy groups relative to the amino groups is ensured. These

adhesive compositions already display a high peel resistance in the T-peel test, which is retained even at low temperatures.

5 DE-A-19845607 describes condensation products obtained from carboxylic dianhydrides, diamines or polyamines, in particular polyoxyalkylene amides and polyphenols or aminophenols and their suitability as a structural component for epoxy resin compositions. Compositions
10 synthesized in this way additionally contain rubber-modified epoxy resins and liquid and/or solid polyepoxies as well as conventional latent hardeners and accelerators and optionally fillers. They are suitable as impact resistant, impact peel resistant and peel resistant
15 adhesives in automotive construction. Although these adhesive compositions on the whole already have a good range of properties even at low temperatures, there is still a need for new and improved adhesive compositions for these fields of application.

20

PCT/EP01/03699 describes condensation products obtained from cyclic carboxylic anhydrides of dicarboxylic acids, tricarboxylic anhydrides or tetracarboxylic anhydrides and difunctional polyamines, particularly polyoxyalkylene
25 amines, which are suitable as structural components for epoxy resin compositions. The condensation products based on tricarboxylic anhydrides or tetracarboxylic anhydrides should be characterized by on average more than one imide group and carboxyl group per molecule. According to this
30 document condensation products obtained from trifunctional or polyfunctional polyols and/or trifunctional or polyfunctional amino-terminated polymers and cyclic carboxylic anhydrides can optionally also be included in the compositions, wherein the last-named reaction products
35 should contain on average more than one carboxyl group per molecule. These compositions should additionally contain conventional rubber-modified epoxy resins as well as liquid

and/or solid polyepoxy resins and conventional hardeners and accelerators and optionally fillers and rheology aids. According to the information in this document such compositions are suitable in particular as impact
5 resistant, impact peel resistant and peel resistant adhesives in automotive construction and electronics. These adhesives are said to display very good impact peel properties at very low temperatures in particular.

10 Structural adhesives with multiphase polymer morphology are not described in the aforementioned prior art.

The object of the present invention is further to improve the morphology of cured reactive adhesives to the effect
15 that they display an adequate flexibility and peel strength not only at room temperature but also in particular at low temperatures below 0°C. In particular the peel strength at low temperatures and under impact stress should display as high a value as possible to enable structurally bonded
20 components to comply with current safety requirements in automobile construction even in the event of an accident (crash performance). The polymer morphology should provide these improvements at high temperatures of up to 120°C without reducing the peel strength and in particular the
25 shear strength.

The way in which the object is achieved according to the invention can be inferred from the claims. It consists substantially in the provision of a hot-curing structural
30 adhesive with multiphase polymer morphology, wherein the binder matrix of the cured chemically reactive adhesive displays a continuous phase consisting of an optionally crosslinked polymer (P1) having a glass transition temperature of over 100°C, preferably 120°C, in which is
35 dispersed a heterodisperse phase consisting of individual continuous domains of a thermoplastic or elastomeric

polymer P2 having a glass transition temperature of below -30°C and an average particle size of between 0.5 and 50 μm .

5 Another thermoplastic or elastomeric polymer P3 having a glass transition temperature of below -30°C with average particle sizes of between 1 nm and 100 nm, parts of which can be in aggregated form as larger agglomerates, is dispersed within this phase formed by P2. Furthermore,
10 another heterodisperse phase consisting of domains of the thermoplastic or elastomeric polymer P3 having a glass transition temperature of below -30°C, at least parts of which display an average particle size of between 1 nm and 50 nm, is dispersed in the continuous phase P1, wherein P3
15 is not identical to P2.

In a preferred embodiment the continuous phase of the polymer P1 is formed by an epoxy resin displaying on average more than one epoxy group per molecule. The
20 thermoplastic or elastomeric polymer P2 is preferably a reaction product that can be produced from a difunctional amino-terminated polymer and a tricarboxylic or tetracarboxylic anhydride, wherein this reaction product displays on average more than one imide group and carboxyl
25 group per molecule. This reaction product is preferably then reacted with an excess of a liquid epoxy resin. The polymer P2 can also be formed from a reaction product that can be produced from a trifunctional or polyfunctional polyol or a trifunctional or polyfunctional amino-
30 terminated polymer and a cyclic carboxylic anhydride, wherein the reaction product contains on average more than one carboxyl group per molecule. This reaction product too is preferably reacted with a large excess of a liquid epoxy resin. The polymer P2 can also be formed from a mixture of
35 both of the aforementioned reaction products.

The thermoplastic or elastomeric polymer P3 is a butadiene-based copolymer, a reaction product of a carboxyl group-containing copolymer based on butadiene acrylonitrile, butadiene (meth)acrylic acid ester, butadiene acrylonitrile
5 styrene copolymer, butadiene (meth)acrylate styrene copolymers or a dendrimer with a liquid epoxy resin.

A large number of polyepoxies having at least two 1,2-epoxy groups per molecule are suitable as epoxy resins for the
10 continuous phase of the polymer P1 and for forming the epoxy adduct or for mixing or reacting with the thermoplastic polymers P2 and P3. The epoxy equivalent of these polyepoxies can vary between 150 and 4000. The polyepoxies can in principle be saturated, unsaturated,
15 cyclic or acyclic, aliphatic, alicyclic, aromatic or heterocyclic polyepoxy compounds. Examples of suitable polyepoxies include the polyglycidyl ethers produced by reacting epichlorohydrin or epibromohydrin with a polyphenol in the presence of alkali. Suitable polyphenols
20 for this purpose are for example resorcinol, catechol, hydroquinone, bisphenol A (bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propane)), bisphenol F (bis(4-hydroxyphenyl) methane), bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutane, 4,4'-dihydroxybenzophenone, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethane
25 and 1,5-hydroxynaphthalene.

Other polyepoxies that are suitable in principle are the polyglycidyl ethers of polyalcohols or diamines. These polyglycidyl ethers are derived from polyalcohols such as
30 ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, triethylene glycol, 1,5-pentane diol, 1,6-hexane diol or trimethylol propane.

35 Other polyepoxies are polyglycidyl esters of polycarboxylic acids, for example reactions of glycidol or epichlorohydrin with aliphatic or aromatic polycarboxylic acids such as

oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, terephthalic acid or dimeric fatty acid.

Other epoxies are derived from the epoxidation products of
5 olefinically unsaturated cycloaliphatic compounds or from native oils and fats.

The epoxy resins derived by reacting bisphenol A or bisphenol F and epichlorohydrin (DGEBA or DGEBF) are most
10 particularly preferred. Mixtures of liquid and solid epoxy resins are generally used, wherein the liquid epoxy resins are preferably based on bisphenol A and display an adequately low molecular weight. Epoxy resins that are liquid at room temperature are used in particular for
15 adduct formation with components P2 and P3, wherein they generally have an epoxy equivalent weight of 150 to approximately 220, an epoxy equivalent weight range of 182 to 192 being particularly preferred.

20 The difunctional amino-terminated polymers used for the condensation product P2 can preferably be amino-terminated polyalkylene glycols, particularly the difunctional amino-terminated polypropylene glycols, polyethylene glycols or copolymers of propylene glycol and ethylene glycol. These
25 are also known under the name "Jeffamine" (trade name of Huntsman). Also suitable are the difunctional amino-terminated polyoxytetramethylene glycols, also known as poly-THF. Difunctional amino-terminated polybutadiene compounds are also suitable as structural components, as
30 are aminobenzoic acid esters of polypropylene glycols, polyethylene glycols or poly-THF (known under the trade name "Versalink oligomeric diamines" from Air Products). The amino-terminated polyalkylene glycols or polybutadienes have molecular weights of between 400 and 6000.

35

If the aforementioned difunctional amino-terminated polymers are reacted with aliphatic tricarboxylic

anhydrides such as e.g. citric anhydride, 1,2,3-propane tricarboxylic anhydride or aconitic anhydride, imide structures having free carboxyl groups at the imide ring are produced.

5

If aromatic tricarboxylic anhydrides or tetracarboxylic anhydrides are reacted, imide structures having free carboxyl groups at the aromatic ring are produced.

- 10 Examples of aromatic tricarboxylic or tetracarboxylic anhydrides that can be used are 1,2,3- or 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride, mellophanic, pyromellitic, 1,8:4,5- or 2,3:6,7-naphthalene tetracarboxylic or perylene dianhydride, biphenyl tetracarboxylic, diphenyl ether
- 15 tetracarboxylic, diphenylmethane tetracarboxylic, 2,2-diphenylpropane tetracarboxylic or benzophenone tetracarboxylic dianhydride, diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride or mixtures thereof.
- 20 Trifunctional or polyfunctional amino-terminated polymers can also be used for the reaction product P2, wherein tricarboxylic or tetracarboxylic anhydrides are preferably used as the second component such that cyclic imide structures are produced. If carboxylic anhydrides produced
- 25 from dicarboxylic acids are used, the condensation reaction should be controlled in such a way that open-chain amide structures having free carboxyl groups are produced.

- Specific examples of carboxylic anhydrides are maleic,
- 30 succinic, citric, 1,2,3-propane tricarboxylic, aconitic, phthalic or 1,2,3- or 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride, mellophanic, pyromellitic, 1,8:4,5- or 2,3:6,7-naphthalene tetracarboxylic or perylene dianhydride, biphenyl tetracarboxylic, diphenyl ether tetracarboxylic,
- 35 diphenylmethane tetracarboxylic, 2,2-diphenylpropane tetracarboxylic or benzophenone tetracarboxylic dianhydride, diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride

or mixtures thereof.

Examples of the copolymers in structural component P3 are 1,3-diene polymers with carboxyl groups and other polar, 5 ethylenically unsaturated comonomers. Butadiene, isoprene or chloroprene can be used as diene, while butadiene is preferred. Examples of polar, ethylenically unsaturated comonomers are acrylic acid, methacrylic acid, low alkyl esters of acrylic or methacrylic acid, for example methyl 10 or ethyl esters thereof, amides of acrylic or methacrylic acid, fumaric acid, itaconic acid, maleic acid or low alkyl esters or semiesters thereof, or maleic or itaconic anhydride, vinyl esters such as e.g. vinyl acetate or in particular acrylonitrile or methacrylonitrile. Most 15 particularly preferred copolymers A) are carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymers (CTBN), which are sold in liquid form under the trade name Hycar by B. F. Goodrich. These have molecular weights of between 2000 and 5000 and acrylonitrile contents of between 10 % and 30 %. 20 Specific examples are Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 or 1300 X 15.

The core/shell polymers known from US-A-5 290 857 or from US-A-5 686 509 can also be used as structural component P3. 25 The core monomers should have a glass transition temperature of less than or equal to -30°C , these monomers can be selected from the group of the aforementioned diene monomers or suitable acrylate or methacrylate monomers and the core polymer can optionally contain small quantities of 30 crosslinking comonomer units. The shell is synthesized from copolymers having a glass transition temperature of at least 60°C . The shell preferably consists of low alkyl acrylate or methacrylate monomer units (methyl or ethyl ester) and polar monomers such as (meth)acrylonitrile, 35 (meth)acrylamide, styrene or radically polymerizable unsaturated carboxylic acids or carboxylic anhydrides.

A further possibility for the structural component P3 is the use of dendrimers, which are also known as dendritic polymers, cascade polymers or "starburst" polymers. They
5 are known to be synthesized stepwise by bonding two or more monomers to each monomer that has already been bonded, so that with each step the number of monomer terminal groups increases exponentially and a spherical tree structure is ultimately formed. Such dendrimers can be produced for
10 example by Michael addition of acrylic acid methyl ester to ammonia or amines.

The adducts of epoxy resins and the aforementioned liquid CTBN rubbers, however, are particularly preferred for the
15 structural component B).

Guanidines, substituted guanidines, substituted ureas, melamine resins, guanamine derivatives, cyclic tertiary amines, aromatic amines and/or mixtures thereof can be used
20 as heat-activable or latent hardeners for the epoxy resin binder system comprising components P1, P2 and P3. The hardeners can be included stoichiometrically in the curing reaction, but they can also be catalytically active. Examples of substituted guanidines are methyl guanidine,
25 dimethyl guanidine, trimethyl guanidine, tetramethyl guanidine, methyl isobiguanidine, dimethyl isobiguanidine, tetramethyl isobiguanidine, hexamethyl isobiguanidine, heptamethyl isobiguanidine and most particularly cyanoguanidine (dicyandiamide). Alkylated benzoguanamine
30 resins, benzoguanamine resins or methoxymethyl ethoxymethyl benzoguanamine can be cited as representatives of suitable guanamine derivatives. The selection criterion for the one-component, hot-curing hot melt adhesives is naturally the low solubility of these substances in the resin system at
35 room temperature, so solid, finely ground hardeners have the advantage here, dicyandiamide being particularly suitable. This ensures that the composition has good

storage stability.

Catalytically active substituted ureas can be used in addition to or in place of the aforementioned hardeners. 5 These are in particular p-chlorophenyl-N,N-dimethyl urea (monuron), 3-phenyl-1,1-dimethyl urea (fenuron) or 3,4-dichlorophenyl-N,N-dimethyl urea (diuron). Catalytically active tertiary aryl or alkyl amines, such as e.g. benzyl dimethylamine, tris(dimethylamino)phenol, piperidine or 10 piperidine derivatives, can also be used in principle, although many of these have too high a solubility in the adhesive system, such that in this case no practical storage stability can be achieved for the one-component system. Various imidazole derivatives, preferably solid 15 examples, can also be used as catalytically active accelerators. 2-ethyl-2-methyl imidazole, N-butyl imidazole, benzimidazole and N-C₁ to C₁₂ alkyl imidazoles or N-aryl imidazoles can be cited as representatives.

20 The adhesives according to the invention generally also contain fillers known per se such as for example the various ground or precipitated chalks, carbon black, calcium magnesium carbonates, barytes and in particular siliceous fillers of the aluminum magnesium calcium 25 silicate type, e.g. wollastonite, chlorite.

The adhesive compositions according to the invention can also contain other conventional auxiliary substances and additives such as e.g. plasticizers, reactive thinners, 30 rheology aids, wetting agents, antioxidants, stabilizers and/or colored pigments.

As already mentioned in the introduction, the demands on modern structural adhesives in automotive construction are 35 continually increasing, since more and more components, even those of a load-bearing nature, are joined by bonding processes. As already stated in the work by G. Kötting and

S. Singh, "Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau", Adhesion 1988, no. 9, page 19 to 26, the adhesives must firstly satisfy aspects of production that are of practical significance, including automatable processing in short cycle times, adhesion to oiled sheet metals, adhesion to various types of sheet metal and compatibility with process conditions on the painting line (resistance to washing and phosphating baths, curable during stoving of the CEC primer, resistance to the subsequent painting and drying operations). Modern structural adhesives must moreover meet rising strength and deformation criteria in the cured state too. These include high corrosion resistance or flexural strength of the structural components and deformability of the bonded joint under mechanical stress. As high a deformability of the components as possible ensures a considerable safety advantage under impact stress (crash performance) in the event of an accident. This performance can be determined most effectively by determining the impact energy for cured bonded joints, whereby adequately high values for impact energy or impact peel energy are desirable or necessary both at high temperatures of up to +90°C and in particular at low temperatures of down to -40°C. As high a shear strength as possible should also be achieved. Both strengths must be achieved on a large number of substrates, principally oiled sheet metals, such as e.g. automobile body sheet, sheet steel galvanized by a wide range of methods, sheet metals made from various aluminum alloys or magnesium alloys and sheet steels coated with organic coatings of the "Bonazinc" or "Granocoat" type using the coil coating method. As will be demonstrated in the examples below, the adhesive compositions according to the invention surprisingly satisfy these requirements to a very great extent.

35

The examples below are intended to illustrate the invention

in more detail. All quantities in the compositions are given as parts by weight unless otherwise stated.

Embodiment example

5

Production of polymer P2

3.1 mol of maleic anhydride was reacted under a nitrogen atmosphere with 1 mol of Jeffamine XTJ-509 (trivalent amino-terminated polypropylene oxide) at 120°C for 120 min whilst being stirred. The reaction product is reacted with 2.3 times its mass of a liquid DGEBA epoxy resin and 0.25 wt.% triphenyl phosphine for 90 min at 100°C.

15 Production of polymer P3

Hycar CTBN 1300 X13 (carboxy-terminated poly(butadiene co-acrylonitrile)) was reacted under a nitrogen atmosphere at 140°C with around a ten-times molar excess of a liquid DGEBA epoxy resin for 3 hours with stirring until reaction constancy. The product containing 40% butyl rubber displays an epoxy equivalent weight of 900 and a viscosity of 200 Pa.s at 80°C.

25 Production of the adhesive

165 g P2, 55 g P3, 2 g DGEBA, 17.5 g dicyandiamide, 0.25 g fenuron and optionally 10 g Cabosil TS 720 were mixed at 70°C until homogeneous and then transferred to storage containers whilst still warm.

After curing (30 min at 180°C) the adhesive displays the morphology according to the invention, as can be seen from the transmission electron micrographs (TEM).

35

The table compares the adhesive properties of the example according to the invention with the adhesive properties of an adhesive according to the prior art. The adhesive used for the comparative test is Terokal 5051 from Henkel

- 5 Teroson. This adhesive displays a two-phase morphology with a micro-heterodisperse phase comprising an elastomeric polymer having a low glass transition temperature of below -40°C in a continuous highly crosslinked epoxy resin matrix having a high glass transition temperature of over 120°C.
- 10 Discrete spherical soft phase domains having diameters of between 0.5 and 2 μm are homogeneously distributed in the matrix.

example	10	Comparison
mpact -40°C [J]	14.3	0.5
mpact -20°C [J]	15.8	0.4
mpact 0°C [J]	17.7	0.9
mpact 23°C [J]	22.8	2.1
S 23°C [MPa]	37	21.8
S 90°C [MPa]	24	10.9

- 15 The example according to the invention displays very high impact peel strength (impact) to ISO 11343 even at high impact speeds. This is particularly evident from the high impact peel energy values at the low temperatures of -20°C and -40°C. At the same time these compositions display high
- 20 shear strength (SS) to DIN 53283 even at high temperatures of 90°C and in terms of both values are far superior to the compositions according to the present prior art.

Claims

- 1.) A hot-curing structural adhesive with multiphase
5 polymer morphology, wherein the binder matrix of the
cured chemically reactive adhesive displays
- a) a continuous phase consisting of an optionally
crosslinked polymer P1 having a glass transition
temperature of over 100°C, preferably over 120°C,
- 10 b) a heterodisperse phase consisting of individual
continuous domains of a thermoplastic or elastomeric
polymer P2 having a glass transition temperature of
below -30°C and an average particle size of between 0.5
and 50 μm , which itself contains separate phases of
- 15 another thermoplastic or elastomeric polymer P3 having
a glass transition temperature of below -30°C and a
size of between 1 nm and 100 nm, parts of which can be
in aggregated form as larger agglomerates, and
- c) another heterodisperse phase embedded in the
20 continuous phase and consisting of domains of a
thermoplastic or elastomeric polymer P3 having a glass
transition temperature of below -30°C, at least parts
of which have an average particle size of between 1 nm
and 50 nm, wherein P3 is not identical to P2.
- 25
- 2.) The hot-curing adhesive as claimed in claim 1, wherein
the continuous phase of the polymer P1 is formed from
an epoxy resin having on average more than one epoxy
group per molecule.
- 30
- 3.) The hot-curing adhesive as claimed in claim 1 or 2,
wherein the polymer P2 is
- a) a reaction product that can be produced from a
difunctional amino-terminated polymer and a
- 35 tricarboxylic or tetracarboxylic anhydride, wherein
there is on average more than one imide group and

- carboxyl group per molecule, or
- b) a reaction product that can be produced from a trifunctional or polyfunctional polyol or a trifunctional or polyfunctional amino-terminated polymer and a cyclic carboxylic anhydride, wherein the reaction product contains on average more than one carboxyl group per molecule, or
- c) a mixture of the reaction products according to (a) and (b),
- which is subsequently reacted with an excess of an epoxy resin.
- 4.) The hot-curing adhesive as claimed in claim 1 or 2, wherein the polymer P3 is a butadiene-based copolymer.
- 5.) The hot-curing adhesive as claimed in claim 4, wherein the copolymer is a carboxyl group-containing copolymer based on butadiene acrylonitrile, butadiene (meth)acrylic acid ester, a butadiene acrylonitrile styrene copolymer, a butadiene (meth)acrylate styrene copolymer or a dendrimer.
6. A use of the compositions as claimed in at least one of the preceding claims as a high-strength, impact resistant structural adhesive in automobile construction, aircraft construction or rail vehicle construction.
7. The use as claimed in claim 6 as a structural foam for the formation of internal stiffeners for cavities in automobile construction and for the production of reinforcing coatings for thin-wall sheet metals or plastic components.
8. The use as claimed in claim 6 for the production of composite materials, as embedding compositions in the electrical or electronics industry and as a die attach

adhesive in the production of printed circuit boards
in the electronics industry.

9. A process for bonding metallic and/or composite
5 materials, wherein there are the following substantial
process steps
 - (a) application of the adhesive composition according to
claim 1 to 5 onto at least one of the substrate
surfaces to be joined, optionally after prior cleaning
10 and/or surface treatment,
 - (b) joining together of the components,
 - (c) optional pre-gelling of the adhesive composition,
 - (d) curing of the bonded joint by heating the components
at temperatures of between 80°C and 210°C, preferably
15 between 120°C and 180°C.

Abstract
"Multiphase structural adhesives"

Hot-curing structural adhesives with multiphase polymer morphology, wherein the binder matrix of the cured chemically reactive adhesive displays

- (a) a continuous phase consisting of an optionally crosslinked polymer P1 having a glass transition temperature of over 100°C, preferably over 120°C,
- (b) a heterodisperse phase consisting of individual continuous domains of a thermoplastic or elastomeric polymer P2 having a glass transition temperature of below -30°C and an average particle size of between 0.5 and 50 μm , which itself contains separate phases of another thermoplastic or elastomeric polymer P3 having a glass transition temperature of below -30°C and a size of between 1 nm and 100 nm, parts of which can be in aggregated form as larger agglomerates, and
- (c) another heterodisperse phase embedded in the continuous phase and consisting of domains of a thermoplastic or elastomeric polymer P3 having a glass transition temperature of below -30°C, at least parts of which have an average particle size of between 1 nm and 50 nm, wherein P3 is not identical to P2,

are suitable as high-strength, impact resistant structural adhesives in automobile construction, aircraft construction or rail vehicle construction and for internal stiffeners for cavities in automobile construction and for the production of reinforcing coatings for thin-wall sheet metals or plastic components.

H 5120

Transmission electron micrographs of the embodiment example (without Cabosil TS 720) in various magnifications.

Castings measuring 14 x 7 x 4 mm³ were cured at 180°C for 30 min, contrasted with OsO₄ and ultramicrotome sections prepared.